

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PAT-NO: JP362081470A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62081470 A
TITLE: HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION
PUBN-DATE: April 14, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKUYAMA, TOSHIO

HIROSE, SHUNRYO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60221865

APPL-DATE: October 7, 1985

INT-CL (IPC): C09J003/14

US-CL-CURRENT: 524/271

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled composition having excellent adhesion durability and heat stability, by mixing a specified copolymer, a tackifier, and a crystalline PP.

CONSTITUTION: 5~70wt% copolymer (A) which contains 35wt% or less styrene units and is obtained by the hydrogenation of a styrene-isoprene-styrene block copolymer or a styrene-butadiene-styrene block copolymer, is mixed with 10~70wt% tackifier (B) (e.g., a terpene phenol resin)

having a softening
point of $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$, $10 \sim 75\text{wt}\%$ crystalline PP (C)
(e.g., a powdery PP
prepared by polymerizing propylene or by decomposing an
isotactic PP) having a
number-average molecular weight of 20,000 or less, and if
necessary, another
polymer (e.g., an ethylene-propylene copolymer), a wax
(e.g. a paraffin wax),
an extender oil (e.g., a liquid rosin), an aggregate (e.g.,
talc), etc.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-81470

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)4月14日

C 09 J 3/14

J D J

7102-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ホットメルト接着剤組成物

⑯ 特 願 昭60-221865

⑰ 出 願 昭60(1985)10月7日

⑱ 発 明 者 奥 山 登 志 夫 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 広 瀬 俊 良 名古屋市港区船見町1-1 東亜合成化学工業株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ホットメルト接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 下記3成分を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

(A) スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体又はスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を水素添加して得られる共重合体

(B) 粘着性付与剤

(C) 数平均分子量20000以下の結晶性ポリプロピレン

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

「産業上の利用分野」

本発明は種々の分野の産業で幅広く使用されているポリオレフィン系樹脂、金属などに対し、優れた接着力を有し、かつ接着耐熱性、耐熱クリープ性などの接着耐久性及び加熱溶融時の熱

安定性に優れたホットメルト接着剤組成物に関するもので、電気部品の接着をはじめ、各種の産業分野で幅広く利用できるものである。

「従来の技術」

従来テレビヨークの固定をはじめとする電気部品の接着、工業用フィルターのシール接着、自動車用部品の接着などにおいて、しかも主として金属材料の接着に耐熱性の優れたホットメルト接着剤としてダイマー酸系のポリアミド接着剤が広く使用されている。

しかしながら、これらポリアミドは、溶融加熱時にアミド基に起因する熱劣化があること、接着剤を干熱する必要があること、耐熱性が劣るなどの問題点を有している。さらに最近かかる用途に多用され出したポリオレフィン系樹脂をはじめとするプラスチックに接着力を有しないという致命的な欠点も有してある。

又他のホットメルト接着剤としてエチレン-酢ビ共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アタクティックポリプロピレン等を

特開昭62-81470 (2)

ベース樹脂とする接着剤も検討されているが、いずれも接着耐熱性、耐寒性、ポリオレフィン樹脂に対する接着性などの特性を十分に満足するものはない。

「発明が解決しようとする問題」

本発明は、従来のホットメルト接着剤の有している上記問題点を解決し金属はもちろん、非接着性物質といわれるポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂をはじめとするプラスチックに対して優れた接着性、耐熱性、耐寒性を有し、かつホットメルト接着剤として溶融塗布装置による作業性、溶融加熱安定性に優れたホットメルト接着剤を提供するものである。

(イ) 発明の構成

「問題を解決するための手段」

本発明者等は上記問題点のない優れたホットメルト接着剤を与える組成物について調査検討を続け、特定の成分を含有する組成物がそれ等(各)を満足することを見出し、本発明を完成した。

3

本発明で使用する共重合体は通称S-B-HS系熱可塑性エラストマーと呼ばれているものであり、例えば市販品としてシェル化学社製「ク^(イ)ロ^(イ)トンG-1450」、「ク^(イ)ロ^(イ)トンG-1452」、「ク^(イ)ロ^(イ)トンG-1457」などがある。

本発明に用いる共重合体としては共重合体中におけるステレン単位が35重量%以下の共重合体が望ましい。

本発明の組成物中におけるかかる共重合体の配合割合は重量%で組成物中の5重量%〜70重量%が望ましく、5重量%未満であるとポリオレフィン系樹脂等にポリプロピレンならば金属に対する接着力が低下するようになり、70重量%を超えると、接着力が低下する恐れがあるほか、加熱溶融時の流動性がそこなわれるようになるので避けることが望ましい。さらに望ましくは10重量%以上50重量%以下であり、その使用割合により、まわめて強靱性のある接着性の優れた組成物が得られる。

5

すなわち本発明は下記3成分を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物に関するものである。

(A) スチレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体又はスチレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体を水添剤加して得られる共重合体

(B) 粘着性付与剤

(C) 数平均分子量20000以下の結晶性ポリプロピレン

かかる組成物から得られるホットメルト接着剤はポリオレフィン系樹脂等にポリプロピレンさらには金属に対し優れた接着耐熱性及び耐熱クリープ性を有し、かつ溶融塗布装置による作業性、加熱溶融時の熱安定性に関し、優れた性能を有するものである。

○(A) スチレン-イソブレン-ステレンブロック共重合体又はスチレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体を水添剤加して得られる共重合体

4

(イ) 粘着性付与剤

粘着性付与剤としてはロジン系のものであり、天然ロジン、重合ロジン及びそれらの誘導体例えば、ペンタエリスリトールエステルロジン、グリセリンエステルロジンならびにそれらの水添樹脂などがあり、具体的には市販品としてガムロジン、ウッドロジン、エステルガムA、エステルガムH、ペンセルA、ペンセルC(瓦川化学工業社)、ペンタリンA、フォーラルAX、フォーラルH5、フォーラル105、ペンタリンC(以上旭化成ケミカル社)などがある。またテルペン系のものであり、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂及びそれらの水添樹脂があり、具体的には市販品としてピコライトS、ピコライトA(ピコ社)、YSレジン、YSポリスターT、クリアロン(安原油脂社)などがある。

さらには石油樹脂系のものであり、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共重合系石油樹脂及び水添石油樹脂などがあり、具体的には市販

6

特開昭62-81470(3)

品として、エスコレッツ（東燃石油化学㈱）、ハイレッツ（三井石油化学㈱）、クイントン（日本ゼオン㈱）、ウィングタック（グッドイヤー㈱）、スタタック（ライヒホールド㈱）、トーホーペトロジン（東燃石油化学㈱）、日石ネオポリマー（日本石油化学㈱）、ペトロジン、タックエース（三井石油化学㈱）、エスコレッツ（エッソ化学㈱）、トーホーハイレッツ（東燃石油化学㈱）、スーパースタータック（ライヒホールド㈱）、アルコンPおよびM（豊川化学工業㈱）、ビコペール（ビコ社㈱）などがある。さらにクマロンーインデン樹脂、熱可塑性フェノール樹脂等を使用することもできる。本発明においてはこれらの粘着性付与剤を用途により使いわけることができるが、本発明に特に好ましいのは水酸系樹脂である。これらの粘着性付与剤は被着材料に対する接着性を増大させるために用いられる。

本発明の組成物中におけるかかる粘着性付与剤の配合割合は重量比で10重量%以上70重

7

3500、R&B軟化点145℃）（いずれも三洋化成㈱製）などがある。

かかるポリプロピレンにより被着材料に対する接着性特に優れた接着耐熱性と加熱溶解時の流動性に優れたタックの少ない組成物が得られる。なお、その特性は分子量が1,000~5,000の結晶性ポリプロピレンを用いると、より一層顕著であるので本発明に特に、その様なポリプロピレンを用いるのが好ましい。

本発明の組成物中におけるかかるポリプロピレンの配合割合は重量比で10重量%以上75重量%が望ましくさらに20重量%以上60重量%以下が望ましい。重量比が10重量%未満であると、ポリオレフィン系樹脂特にポリプロピレン及び金属に対する接着力が低下する恐れがあり、溶解時の流動性が不足するようになり、又75重量%を超えると例様に接着性及び接着耐熱性が不足するようになる。

本発明において上記結晶性ポリプロピレンの一部を、主にアイソタクティックポリプロピ

レン以下が望ましく、さらに望ましくは20重量%以上60重量%以下である。その比が10重量%未満であると被着材料特にポリプロピレン又は金属に対する接着性が低下するようになり、逆に70重量%を超えると接着剤の硬軟力が低下するようになり、接着力特に接着耐熱性も低下する恐れがある。又軟化点が60℃以上150℃以下の粘着性付与剤が本発明に特に好ましい。

○(d) 数平均分子が20000以下の結晶性ポリプロピレン

数平均分子量20000以下の結晶性ポリプロピレンは、プロピレンを重合して、あるいはアイソタクティックポリプロピレンを分解して得られる粉末状のポリプロピレンなどであり、市販品として例えばビスコール350P（数平均分子量15000、R&B軟化点152℃）、ビスコール550P（数平均分子量4000、R&B軟化点150℃）、ビスコール660P（数平均分子量3000、R&B軟化点145℃）、ビスコールTS-200（数平均分子量

8

レンの副生成物として分離される非晶性アタクティックポリプロピレン例えばビスクロン（R&B軟化点125℃~155℃千葉ファインケミカル㈱）ビスタックL（R&B軟化点50~60℃千葉ファインケミカル㈱）タック833（R&B軟化点140~160℃）などに置き換えることが可能である。

なお、その割合を結晶性ポリプロピレンの70重量%以上にすると、結晶性ポリプロピレンによる特性が失われる様になるので70重量%以上にするのは避ける必要がある。

なお、本発明の結晶性ポリプロピレンとして結晶性を損なわない範囲で他のモノマーが共重合されたポリプロピレンを用いることも可能である。

○ その他の添加剤

本発明の組成物は、前記の水素添加されたブロック共重合体及び粘着性付与剤及びポリプロピレンの割合からなることにより加熱溶解時の相溶性に便れ、かつ前記の優れた接着特性を

9

10

特開第62-81470(4)

有することができるのであり、本発明に添加されたブロック共重合体の代りに通常ホットメルト接着剤でベースポリマーとして使用される。例えばビニル、ビニル、ケン化ビニル、エチレン-プロピレン共重合体、スチレン-イソブレン-スチレン又はスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体を使用する場合には、溶融時の相溶性が十分でなく、ホットメルト接着剤組成物として適さないが、勿論本発明の組成物に対し、その特徴を損なわない範囲内でそれらを添加することも可能である。又本発明の組成物に対し、ワックス例えば、パラフィンワックス、マイクロワックス、低分子量ポリエチレン、又は低分子量液状ゴム例えばポリブテン、ポリイソブレン、ポリイソプレン、ポリブタジエン、又は燐系油例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族炭化水素系の石油系高沸留分及び、液状ロジン、液状ターペン、又は骨材例えば、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、亜鉛華などを本発明の特徴を損なわない範囲内で添加すること

11

G 接着剤の製造方法

本発明の組成物による接着剤は、加熱型溶解機拌槽と称する溶解槽において、好ましくは真空気流下温度150℃以上250℃以下の温度で攪拌羽根の回転により、各々の成分を同時又は順に溶解する方法、ニーダーと称する攪拌回転機により加熱下シユアをかけて混合する方法、又は押出機すなわち単軸又は2軸のスクリーにより加熱下溶解混合する方法など通常ホットメルト接着剤の製造で用いられるいずれの方法においても製造が可能である。

「作用」

本発明の3成分を含有するホットメルト接着剤組成物は、3成分が共存することにより、接着剤が溶解とされているポリオレフィン系樹脂特にポリプロピレンをはじめ、金属に対する接着耐熱性の優れた接着剤を与えるという作用を有するものでありしかもその接着剤は溶融塗布装置における作業性溶解時の加熱安定性に優れ、しかも接着剤の樹脂タックが少ないため、接着

も可能である。さらに本発明の組成物に対し、酸化防止剤を好ましくは全組成物に対し3%の範囲内で添加しても良い。

かかる組成物において本発明のホットメルト接着剤組成物が得られるわけであるが溶融時の加工性を考慮すれば本発明の組成物の溶融粘度は10万cps/200℃を超えないことが好ましく、さらに好ましくは1000cps/200℃以上20000cps/200℃以下であり、又要求される接着耐熱性からみて、R&B軟化点が100℃以上160℃以下のものが好ましく、120℃以上160℃以下であるのがより好ましい。

かかる組成物はホットメルトアブリケータと称する、溶融塗布装置に適した優れた接着剤となり得るものであるが、勿論本発明組成物から得られた接着剤はシート化したり、あらかじめ接着剤に塗布した後、改めて加熱接着する方法を適用することも可能である。

12

剤が露出する用途においても極めて有効に利用できるものであり、本発明の要するこの優れた作用は3成分を併用することによりはじめて達成されたものである。

「実施例及び比較例」

の評価方法

R & B軟化点……JIS-K-2207に準じ測定した。

溶融粘度……JAI-7-1980に準じ、190℃に加熱し、R型回転粘度計により測定した。

溶融安定性……ホットメルトアブリケータノードソンⅧ型(ノードソン曲)で温度190℃にて溶解し、5Hrたった後槽内での分離の有無を確認した。

評価は○…全く分離の認められないもの、×…分離により使用不可のものとして行なった。

同時に加熱による接着の有無を確認し、

○…初期と変化のないもの、×…初期と著しく変化のあるものとして評価した。

13

14

特開明62-81470 (5)

接着強度…接着剤組成物を前記のアブリケータに投入し、211r 経過した時点で10mm角のポリプロピレンフィルム(300μ)にひも状に5g/mmの塗布量で塗布し、直後にもう一枚のポリプロピレンフィルム(300μ)を手圧接着した。接着片を25%巾に裁断しT型ハクリ強度を測定した。測定温度は室温(23℃)、80℃中で行なった。

引張剪断強度は同様にして10mm巾に接着部を兼ね25mm巾に裁断し強度測定を行なった。全く同様にしてアルミニウムシート(100μ)について接着サンプルを作成し、強度測定を行なった。T型ハクリ強度は200mm/mmの引張速度で測定し、得られた強度をkgf/25mmの単位で表示した。引張剪断強度は10mm/mmの引張速度で測定し、得られた強度をkgf/10mmラップ×25mm巾の単位で表示した。

クリープ温度…TS-K-6844接着剤の軟化温度測定方法に準じ、前記の引張剪断強度に使用したものと同等の接着サンプルを用い、

10mmラップ×25mm巾の接着部当り、200gの荷重をかけ、恒温槽に保持し、58℃に15分保持してから5分間に2℃の割合で温度を上昇し、接着部が破断した温度を表示した。実施例1～4、比較例1～5

200℃に加熱した10g攪拌槽でビスコール660P(三洋化成㈱)112g、ビスタックM(千葉ファインケミカル㈱)112g、抗酸化剤のIrgax-1010(高分子ヒンダード多価フェノール;チバガイギー㈱)40gを溶解攪拌し、溶解後、粘着性付与剤のYSポリスターT-145(テルペンフェノール樹脂;軟化点145℃;安原油脂㈱)112gを徐々に添加、液温200℃に上昇後、共重合体のクレイトンG-1457 0.6gを添加2時間攪拌し、溶解液を槽より抽出し、接着剤を得た。前記の評価方法で評価した結果を実施例1とし表に示す。

同様にして、実施例1の粘着性付与剤をクレイトンG-100(C、系石油樹脂、軟化点

15

95℃;日本ゼオン㈱)、アルコンP-115(水添石油樹脂、軟化点115℃;荒川化学㈱)に変更したものを実施例2、3、実施例1の成分比を換えたものを実施例4、共重合体、粘着性付与剤としてのYSポリスターT-145及び結晶性ポリプロピレンとしてのビスコール660Pより得られた接着剤を実施例5とし同様に表に示す。

比較例として実施例1に対し、共重合体を使用しないもの、共重合体の代わりにカリフレックスTR-1107(スチレン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ ソブレン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共重合体;シエル化学㈱)、EV-420(EVA;三井ポリケミカル㈱)A-704(BEA;三井ポリケミカル㈱)を使用した例及びポリプロピレンとして非晶性のビスタックMのみ使用した例を比較例1～5に示す。製造方法はいずれも実施例1と同様にして行ない、成分比は表中に示した。

さらに比較例6としてポリアミド系ホットメルト接着剤PX-B50(ヘンケル白水㈱)の

17

特開昭62-81470 (6)

表

成分・重量%	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
クレイトンG-1657	15	15	15	20	24.5					35	
カフレスサスTR-1107							15	15	15		
BVA EV-420											
BEA A-704											
ポリイソブレン-850											100
クレイトンC-100		20									
YSポリスチレン-T-145	20			20	49	33	20	20	20	33	
アムコン P-115			20								
ビスホーネ660P	20	20	20	15	24.5	33	20	20	20		
ビスホロン										33	
ビスホラL	20	20	20	20		33	20	20	20		
Irgafox-1010	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	

特開昭62-81470 (7)

表 説 明

試料名	R&B軟化点 溶解粘度 安定性	実地例 1	実地例 2	実地例 3	実地例 4	実地例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
		℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃
ポリプロピレン 同土 接着強度	23℃ 強度	145	142	145	140	145	145	146	145	145	110	155
	80℃ 強度	3000	2500	3000	20000	23000	500	1000	500	500	25000	800
	23℃ 同土 接着強度	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	80℃ 同土 接着強度	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×
アクリル 同土 接着強度	23℃ 強度	20	40	100	40	50	~0	0.5	~0	~0	60	~0
	80℃ 強度	10	20	25	20	20	~0	~0	~0	~0	0.5	~0
	23℃ 同土 接着強度	50	30	45	60	50	~0	50	~0	~0	25	~0
	80℃ 同土 接着強度	10	8	10	10	20	~0	~0	~0	~0	2	~0
アクリル 同土 接着強度	23℃ 強度	130℃	120℃	125℃	115℃	120℃	測定不可	40℃	測定不可	測定不可	90℃	測定不可
	80℃ 強度	30	70	100	40	80	~0	10	~0	~0	90	0.5
	23℃ 同土 接着強度	30	10	20	10	30	~0	~0	~0	~0	0.5	~0
	80℃ 同土 接着強度	70	30	40	45	60	~0	40	~0	~0	30	21
アクリル 同土 接着強度	23℃ 強度	7	10	10	8	20	~0	~0	~0	~0	5	10
	80℃ 強度	120℃	115℃	120℃	115℃	125℃	測定不可	45℃	測定不可	測定不可	80℃	110℃
	23℃ 同土 接着強度	70	30	40	45	60	~0	40	~0	~0	30	21
	80℃ 同土 接着強度	7	10	10	8	20	~0	~0	~0	~0	5	10

特開2002-81470 (B)

評価結果を更に示す、

イ 粘着の効果

本発明の接着剤組成物により、金属はもとより、従来接着が困難とされていたオレフィン系樹脂、特にポリプロピレン樹脂に対する接着性、接着耐熱性に優れ、さらにプロダクトアセンブリーと称するホットメルトアブリケーターによる溶融塗布接着方法において、優れた溶融安定性を有するホットメルト接着剤を提供でき、それは電気部品、自動車部品、工業用フィルター部品などの接着及びシーリング接着をはじめとする各種産業分野で有効に利用されるという優れた効果を有する。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社